

⑯ 公開特許公報(A)

昭61-118343

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑰ 公開 昭和61年(1986)6月5日

C 07 C 53/126
B 01 J 31/20
C 07 C 51/10
59/01
67/36
69/003

6464-4H
7158-4G

8318-4H

6556-4H

審査請求 有

発明の数 1 (全5頁)

⑱ 発明の名称 カルボン酸及びカルボン酸誘導体の製造方法

⑲ 特 願 昭59-239079

⑳ 出 願 昭59(1984)11月12日

特許法第30条第1項適用 昭和59年10月4日 中部化学関係学協会支部連合協議会主催の第15回中部化学関係学協会支部連合秋季大会において文書をもって発表

㉑ 発 明 者 相 馬 芳 枝 茨木市南春日丘1-9-15

㉒ 発 明 者 佐 野 寛 豊中市待兼山町13-10

㉓ 出 願 人 工 業 技 術 院 長

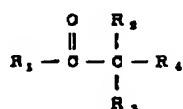
㉔ 指定代理人 工業技術院 大阪工業技術試験所長

明 細 書

1. 発明の名称 カルボン酸及びカルボン酸誘導体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1 オレフィン、アルコール又はアルデヒド類のカルボニル化反応により、一般式



(式中のR₁は水酸基又はアルコキシ基、R₂及びR₃はそれぞれ水素原子又はアルキル基、R₄は水酸基又はアルキル基である)

で表わされるカルボン酸又はカルボン酸誘導体を製造するに当り、触媒として銅又は銀のカルボニル錯体を酸性固体酸に担持して成る固型化触媒を用いることを特徴とするカルボン酸及びカルボン酸誘導体の製造方法。

2 銅又は銀のカルボニル錯体が、強酸中で銅化

合物又は銀化合物に一酸化炭素を吸収させて調製したものである特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 酸性固体酸が強酸性陽イオン交換樹脂、粘土鉱物、ゼオライト、無機酸化物及び複合酸化物の中から選ばれたものである特許請求の範囲第1項記載の方法。

4 カルボン酸又はカルボン酸誘導体が一酸化炭素、オレフィン及び水又はアルコールから誘導された第二級若しくは第三級カルボン酸又はそのエステルである特許請求の範囲第1項記載の方法。

5 カルボン酸又はカルボン酸誘導体が一酸化炭素、アルコール及び水から誘導された第二級若しくは第三級カルボン酸又はそのエステルである特許請求の範囲第1項記載の方法。

6 カルボン酸又はカルボン酸誘導体が一酸化炭素、アルデヒド及び水又はアルコールから誘導されたオキシカルボン酸又はそのエステルである特許請求の範囲第1項記載の方法。

7 カルボニル化反応を0～40℃の温度で行う特許請求の範囲第1項記載の方法。

8 カルボニル化反応を一酸化炭素圧力 0.1~2.0 気圧で行う特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

9 カルボニル化反応を槽形式又は塔形式の反応容器を用いて、回分式又は連続式で行う特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はカルボン酸及びカルボン酸誘導体の製造方法に関し、さらに詳しくいえば、オレフィン、アルコール又はアルデヒド類のカルボニル化反応において、銅又は銀のカルボニル錯体を担持して成る固型化触媒を用いることにより、それらから極めて工業的に有利にカルボン酸やカルボン酸誘導体を製造する方法に関するものである。

従来技術

炭素数 4 以上のオレフィン又はアルコールから得られる第二級カルボン酸類や第三級カルボン酸類の中には、工業用中間体として極めて重要なものが多く、例えばイソブチレンから誘導される第

量の硫酸又は三フッ化ホウ素錯体を使用するので、(1)反応生成物と触媒との分離が困難である、(2)多量の廃酸が生じる、(3)機器が腐食しやすいなどの欠点があり、工業的に行う方法としては不適当である。

発明が解決しようとする問題点

本発明の目的は、このような従来方法の欠点を解決し、オレフィン、アルコール又はアルデヒド類から、カルボニル化反応により極めて工業的に有利にカルボン酸やカルボン酸誘導体を製造する方法を提供することにある。

問題点を解決するための手段

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、カルボニル化反応の触媒として、銅又は銀のカルボニル錯体を酸性固体酸に担持して成る固型化触媒を用いることにより、前記目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

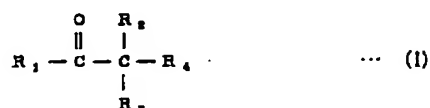
すなわち、本発明は、オレフィン、アルコール又はアルデヒド類のカルボニル化反応により、一

三級カルボン酸のビバリン酸は、オレフィン類の重合開始剤である有機過酸化物や農薬等の原料として多量に用いられており、また該第三級カルボン酸類はそのα-位に少なくとも 2 個のアルキル基を有するために、このものを 1 つの構成要素とした重合体は耐熱性、耐アルカリ性、耐候性に優れるなど、有用な工業材料である。

一方、アルデヒドから得られるオキシカルボン酸類の中にも有用なものが多く、例えばホルムアルデヒドから誘導されるグリコール酸やグリコール酸エステルは、それ自体が化学洗浄剤、高沸点溶剤などとして用いられるほか、水素還元すればエチレングリコールが得られるなど、工業用中間体として重要なものである。

これらのカルボン酸類の製造方法としては、従来コッホ法（米国特許第 2876241 号明細書）及び改良コッホ法（米国特許第 3910963 号明細書、特公昭 49-3511 号公報、特公昭 48-20530 号公報、特開昭 57-46934 号公報）が知られている。しかしながら、これらの方法においては、多

般式

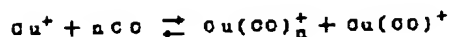


（式中の R_1 は水酸基又はアルコキシ基、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素原子又はアルキル基、 R_4 は水酸基又はアルキル基である）

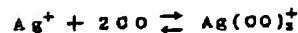
で表わされるカルボン酸又はカルボン酸誘導体を製造するに当り、触媒として銅又は銀のカルボニル錯体を酸性固体酸に担持して成る固型化触媒を用いることを特徴とするカルボン酸及びカルボン酸誘導体の製造方法を提供するものである。

本発明の特徴はカルボニル化反応の触媒として銅又は銀のカルボニル錯体を酸性固体酸に担持して成る固型化触媒を用いる点にある。この固型化触媒に用いられる銅又は銀のカルボニル錯体は、例えば 1 価の銅イオンを生じる化合物又は銀化合物に、濃度 80 重量%以上の濃硫酸、80 重量%以上の三フッ化ホウ素溶液、80 重量%以上のフ

ッ化水素などの強酸中で一酸化炭素を吸収させ、
反応式



ただし、 $n = 3$ 又は 4



で示されるようにして、銅ポリカルボニルイオン又は銀カルボニルイオンを生成させることによつて調製される。1個の銅イオンを生じる化合物としては、例えば酸化第一銅、あるいは硫酸第二銅、酸化第二銅、酢酸銅など2個の銅化合物と銅粉との等モル混合物などが用いられ、また、銀化合物としては、例えば酸化銀、硫酸銀、過塩素酸銀、ホウフッ化銀などが使用される。

一方、酸性固体酸としては、例えば強酸性陽イオン交換樹脂、粘土鉱物、ゼオライト、無機酸化物、複合酸化物などが用いられる。強酸性陽イオン交換樹脂としては、例えばパーフルオロスルホン酸樹脂（商品名ナフィオン、デュポン社製など）

ライト、セライトなどの多孔質物質も担体として使用することができる。

本発明に用いる固型化触媒は、これらの酸性固体酸に前記のようにして調製した銅又は銀のカルボニル錯体を担持させることによつて得られる。この際、酸性固体酸としてイオン交換樹脂を用いる場合、銅又は銀のカルボニル錯体を含む強酸溶液中に、該イオン交換樹脂を1～3日間浸漬して、銅又は銀のカルボニルイオンをイオン交換により固定させ、また他の固体酸を用いる場合、該カルボニル錯体を含む強酸溶液に該固体酸を加え、1～24時間程度浸漬して該カルボニル錯体を担持させたのち、カルボニル錯体担持酸性固体酸を強酸溶液からろ別する。

このようにして調製された固型化触媒を用い、槽形式又は塔形式の反応容器中において、カルボニル化反応を回分方式又は連続方式で行う。

このカルボニル化反応については、槽形式の反応容器を用いて行う場合、一酸化炭素雰囲気下の該反応容器に前記固型化触媒と、原料のオレフィン、

や、官能基がスルホン酸であるダイヤイオン8K-1B（三菱化成工業社製、商標名）アンバーライトIR-120B、IR-122、IR-124（ローム・アソシエーツ・ハース社製、商標名）、ダウエツクスHCR-W2、HGR-W、50W-X12（ダウケミカル社製、商標名）パームテットH70（パームテット社製、商標名）などが挙げられる。また、粘土鉱物及びゼオライトとしては、例えばモルデナイト、カバツサイト、エリオナイト、ゼオライトA、X、Y、ZSM系ゼオライト、フェリエライト、シリカライト、モンモリロナイト、カオリナイト、ベントナイト、セピオライトなど天然品及び合成品のいずれをも使用しうる。次に、無機酸化物としては、例えば酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、酸化チタンなどの酸化物、あるいはリンモリブデン酸、リントングステン酸、ケイタングステン酸、ケイモリブデン酸などのヘテロポリ酸が、複合酸化物としては、例えばシリカ-ジルコニア、チタニア-ジルコニア、シリカ-チタニアなどが挙げられる。さらにこれら以外に、モレキュラーシーブ、イソ

アルコール又はアルデヒドとを入れ、かき混ぜながら反応を行う。この際反応を円滑に進行させるために溶媒を使用してもよい。この溶媒としては、例えばヘキサン、リグロインなどの炭化水素溶媒が好適である。原料のカルボニル化が終了後、反応を完結させるために所要量のアルコール又は水を添加する。水を添加した場合は原料に対応するカルボン酸が、アルコールを添加した場合はエステルが生成する。このようにして得られた生成物は、ろ過又はデカンテーションにより分離し、固型化触媒は繰り返し使用される。

一方、塔形式反応容器を用いて行う場合、反応塔を一酸化炭素置換したのち、前記固型化触媒を充てんし、原料を連続的に供給する。この際一酸化炭素と原料との接触を良くするために、一酸化炭素は強制的に系内を循環させる。次いで生成したカルボニル化反応中間体にアルコール又は水を連続的に接触させて、原料に対応するカルボン酸又はエステルの反応生成物を連続的に得る。このように固型化触媒を充てんした塔形式の反応容器

は連続カルボニル化反応に連している。

反応原料としては、炭素数3以上のモノオレフィン、ジエン化合物、一価アルコール、二価アルコールを用いると、これらから得られる反応生成物は第二級カルボン酸、第三級カルボン酸、ダイカルボン酸、それらのエステル又はラクトンなどであり、またホルムアルデヒドやアセトアルデヒドなどのアルデヒドを用いると、反応生成物はグリコール酸、乳酸又はそれらのエステルなどが得られる。

カルボニル化反応の条件については、反応温度は0~40℃の範囲が好ましく、特に重合しやすいジエン化合物に対しては0~10℃程度の低温が有利である。一方、一酸化炭素圧は通常0.1~20気圧の範囲で反応が行われる。この圧力が大きくなると反応速度が向上するが、20気圧を超えると、それ以上高くしても反応速度はほとんど変わらない。また、一酸化炭素はプロピレン、窒素、二酸化炭素などのガスで希釈しても、一酸化炭素分圧が0.1気圧以上のものであれば用いるこ

溶液にナフイオン(Nafion)117の薄片6gを3日間浸漬してイオン交換を行わしめ、ナフイオン担持銀カルボニル触媒を調製する。過剰の触媒溶液を流し出したのち、原料の1-ヘキセン1.24ml(10ミリモル)と溶媒のヘキサン5mlを加えてかきまぜる。3日間に235mlの一酸化炭素が反応により消費され、1-ヘキセンは100%カルボニル化されたことを示す。次いで水2mlを加え、さらにヘキサン20mlを加えて生成物を抽出する。ガスクロマトグラフィー及び1/10N NaOH滴定により、第三級C₇カルボン酸(2,2-ジメチルペンタン酸及び2-メチル-2-エチルブタン酸の3:1混合物)90%が抽出されたことを確認した。ナフイオン担持銀カルボニル触媒は、再び触媒として使用される。

実施例2

実施例1のようにして調製したナフイオン担持銀カルボニル固型触媒を使用し、COガスビューレットを接続した三ツロフラスコ内にパラホルムアルデヒド1g(33.3ミリモル)、ヘキサン5mlを

とができる。

発明の効果

本発明のカルボン酸及びカルボン酸誘導体の製造方法においては、カルボニル化反応の触媒として、銅又は銀のカルボニル錯体を酸性固体酸に担持させて成る固型化触媒を用いているため、従来の硫酸や三フッ化ホウ素錯体を用いる方法に比べて、機物の腐食が少なく、触媒と反応生成物との分離が極めて容易であり、更に触媒の連続使用が容易であり、その上多量の腐酸が生じることがないなど、極めて工業的に有利な方法である。

実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

一酸化炭素ガスビューレットを接続した三ツロフラスコに酸化銀1.5gと三フッ化ホウ素・水錯体5.7mlを加え、マグネツトスターラーでかきまぜながら、酸化銀に一酸化炭素を吸収させて銀カルボニルイオンを含む溶液を調製する。この触媒

310mlを加え、室温、CO1気圧下でかきまぜる。3日後に511mlの一酸化炭素が反応し、パラホルムアルデヒドの69%がカルボニル化されている事を示す。メタノール2mlを加え、ヘキサンにて生成物を抽出する。ガスクロマトグラフィー、NMRによりグリコール酸メチルが生成している事を確認した。

実施例3

三ツロフラスコに酸化銅第一銅1g、硫酸10mlを入れ、ガスビューレットから一酸化炭素を導入してかきまぜながら421mlの一酸化炭素を吸収させて、銅カルボニルイオン溶液を調製する。ナフイオン6gをこの触媒溶液に1日間浸漬し、ナフイオンへの銅カルボニルイオンのイオン交換を行わせ、ナフイオン担持-銅カルボニル触媒を調製する。過剰の触媒溶液を流し出したのち、2-オクタノール1.58ml(10ミリモル)、ヘキサン5mlを加え室温でかきまぜる。3日後に、220mlの一酸化炭素が吸収され、96%の2-オクタノールが反応したことを示す。次いで水1mlを加え、さらにヘキサン20mlを加えて生成物を抽出する。

ガスクロマトグラフィー及び1/10N NaOH滴定により第三級C、カルボン酸(2,2-ジメチルヘプタン、2-メチル-2-エチルヘキサン酸、2-メチル-2-プロピルペンタン酸の4:2:1混合物)が88%抽出されたことを確認した。

実施例4

実施例3のようにして調製された銅カルボニルイオンの溶液にダウエックスHOR-W2 2gを2日間浸漬して、ダウエックスへの銅カルボニルイオンの交換により銅カルボニル固定化触媒を調製し、過剰の溶液から別する。次にCOガスビュレットをそなえた三ツロフラスコに、上記固定化触媒と1-オクテン1.57ml(10ミリモル)、ヘキサン5mlとを入れかき混ぜる。1日後に一酸化炭素210mlが消費され、1-オクテン94%が一酸化炭素と反応していることを示している。次いでメタノール2mlを加え、生成物をメチルエステルの形で抽出する。ガスクロマトグラフィー及びNMRの分析により、第三級C、カルボン酸メチルが生成していることが確認された。

実施例6

実施例5のようにして調製された銅カルボニル触媒溶液に、乾燥したイソライト6gを一晩浸漬したのち、イソライト担持銅カルボニル触媒を別し、実施例5の反応塔に充てんする。次に上部からヘキセン1.24ml(10ミリモル)を滴下し、ポンプにてCOを循環させ1-ヘキセンと反応させる。カルボニル化反応終了後、アルコール1mlを滴下しヘキサン30mlにて生成物を溶出させる。分析の結果、ヘキセンの30%に相当する第三級C、カルボン酸メチルが生成していることが確認された。

4. 図面の簡単な説明

図は実施例5及び6で用いた反応装置の概略図であり、図中符号1は固定化触媒充てん塔、2はマイクロフィーダー、3は一酸化炭素循環ポンプ、4は反応生成物トラップ、5は一酸化炭素ビュレットである。

実施例5

COガスビュレットを接続した三ツロフラスコに酸化銅一銅2g、濃硫酸20mlを入れ、マグネティックスターラーでかき混ぜて一酸化炭素843mlを吸収させ、銅カルボニル触媒溶液を調製する。添付図面に示されるような反応容器を一酸化炭素置換したのち、600℃で焼成した酸化ジルコニウム10mlをこの反応塔1に充てんする。次にあらかじめ調製した銅カルボニル触媒溶液を、~~タリウム~~塔頂から流し、銅カルボニル触媒を酸化ジルコニウムに担持させ、過剰の溶液が流出したのち、ビュレット5からのCOをポンプ3で循環しながら1-オクテン1.57ml(10ミリモル)を滴下する。次いで水1mlを滴下し、さらにヘキサン20mlを溶出溶液として塔頂から加え生成物を抽出する。生成物はトラップ4に捕集される。ガスクロマトグラフィー及び1/10N NaOH滴定より1-オクテンの25%に相当する第三級C、カルボン酸が確認された。

